

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338618

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

C08F 6/06
C08F 20/06

(21)Application number : 2001-147052

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2001

(72)Inventor : GOTO TERUHIRO
AOYAMA MASAHIRO
KURITA HIDEKI

(54) PRODUCTION METHOD FOR AQUEOUS POLYMER SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an aqueous polymer solution which contains a polymer having a narrow mol.wt. distribution, is suitable for a dispersant, a detergent builder, etc., and less prone to cause coloration.

SOLUTION: In a method for producing a neutral or alkaline aqueous polymer solution by free-radically polymerizing (a) acrylic acid or (b) a mixture of acrylic acid and a monomer copolymerizable therewith in an aqueous medium and adding an alkali to the resultant aqueous polymer solution having a pH in the range of 5-6, a reducing compound in an amount of at least 0.3 mass% of the polymer is caused to be present in the aqueous polymer solution at least while the pH of the solution is being in the range of 5-6.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338618

(P2002-338618A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 F 6/06 20/06		C 0 8 F 6/06 20/06	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-147052 (P2001-147052)

(22) 出願日 平成13年 5 月16日 (2001. 5. 16)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目14番 1 号

(72) 発明者 後藤 彰宏

愛知県名古屋市中区船見町 1 番地の 1 東

亜合成株式会社高分子材料研究所内

(72) 発明者 青山 政裕

愛知県名古屋市中区船見町 1 番地の 1 東

亜合成株式会社高分子材料研究所内

(72) 発明者 栗田 秀樹

愛知県名古屋市中区船見町 1 番地の 1 東

亜合成株式会社高分子材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体水溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 狭い分子量分布を有しかつ分散剤や洗剤ビルダー等に適する重合体水溶液であって、着色が起こり難い重合体水溶液の製造方法の提供。

【解決手段】 (a) アクリル酸単量体または (b) アクリル酸単量体およびそれと共重合性単量体からなる単量体混合物を、水性媒体中でラジカル重合させて得られる pH が 5 以下である重合体水溶液にアリカリを添加することにより中性またはアルカリ性の重合体水溶液を製造する方法において、少なくとも重合体水溶液の pH が 5 ～ 6 の範囲にある間重合体水溶液中に還元性化合物を、重合体を基準にして 0. 3 質量% 以上存在させておくことを特徴とする重合体水溶液の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アクリル酸単量体または (b) アクリル酸単量体およびそれと共重合性単量体からなる単量体混合物を、水性媒体中でラジカル重合させて得られる pH が 5 以下である重合体水溶液にアルカリを添加することにより中性またはアルカリ性の重合体水溶液を製造する方法において、少なくとも重合体水溶液の pH が 5～6 の範囲にある間重合体水溶液中に還元性化合物を、重合体を基準にして 0.3 質量%以上存在させておくことを特徴とする重合体水溶液の製造方法。

【請求項2】 還元性化合物が亜硫酸水素塩であることを特徴とする請求項1記載の重合体水溶液の製造方法。

【請求項3】 重合体の平均分子量が 2000～10000 であることを特徴とする請求項1 または 2 記載の重合体水溶液の製造方法。

【請求項4】 (a) アクリル酸単量体または (b) アクリル酸単量体およびそれと共重合性単量体からなる単量体混合物を、水性媒体中でラジカル重合させ、重合末期に過酸化物を追加してさらに重合を継続させた後、重合を終了させて得られる pH が 5 以下である重合体水溶液にアルカリを添加することにより中性またはアルカリ性の重合体水溶液を製造する方法において、pH が 5 以下である重合体水溶液に還元性化合物を添加して、少なくとも重合体水溶液の pH が 5～6 の範囲にある間重合体水溶液中に還元性化合物を、重合体を基準にして 0.3 質量%以上存在させておくことを特徴とする重合体水溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、顔料分散剤やスケール防止剤または洗剤ビルダーなどとして好適な重合体水溶液の製造方法に関するものであり、本発明によれば製造時および貯蔵中のいずれにおいても着色の起こらない重合体水溶液が得られる。

【0002】

【従来の技術】顔料分散剤やスケール防止剤または洗剤ビルダーなどの用途には、一般的に数平均分子量が 2000～10000 程度のポリ(メタ)アクリル酸塩および(アクリル酸塩/マレイン酸塩)コポリマーなどの水溶性重合体を使用されている。かかる水溶性重合体は、通常連鎖移動剤の存在下に水性媒体中で水溶性単量体をラジカル重合させることにより製造されている。上記水溶性重合体の主要単量体として使用される(メタ)アクリル酸塩については、重合時には、副反応が発生し難い点で塩になっていない(メタ)アクリル酸を使用することが好ましい。その結果上記水溶性重合体は重合直後には酸性の水溶液として得られるが、分散剤または洗剤ビルダーとしての物性は、ポリ(メタ)アクリル酸塩の方が優れているため、上記酸性の重合体水溶液は水酸化ナトリウムなどのアルカリを添加して中和されることが一

般的である。

【0003】ポリ(メタ)アクリル酸塩および(アクリル酸塩/マレイン酸塩)コポリマーなどの重合体水溶液は、上記の中和の際または中和後貯蔵される期間中に着色し易いという問題があった。この水溶性重合体が着色し易いという傾向は一般的なものであり、例えば特開2001-31722号公報においても、同様な水溶性重合体の着色の防止のために、重合溶媒として溶存酸素濃度が 5 ppm 以下の溶媒を使用するという手段が提案されている。しかしながら、この方法だけでは完全には着色を防止できないのが現状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、着色を抑制した前記水溶性重合体の水溶液を得る方法を提供すべき鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(a) アクリル酸単量体または (b) アクリル酸単量体およびそれと共重合性単量体からなる単量体混合物を、水性媒体中でラジカル重合させて得られる pH が 5 以下である重合体水溶液にアルカリを添加することにより中性またはアルカリ性の重合体水溶液を製造する方法において、少なくとも重合体水溶液の pH が 5～6 の範囲にある間重合体水溶液中に還元性化合物を、重合体を基準にして 0.3 質量%以上存在させておくことを特徴とする重合体水溶液の製造方法である。以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明においてアクリル酸単量体およびそれと共重合性単量体からなる単量体混合物を重合に供する場合には、共重合性単量体の好ましい使用割合は、全単量体の合計量を基準にして 30 質量%以下である。共重合性単量体の使用割合が 30 質量%を超えると、一般的に得られる重合体における分散性能が不十分となり易く、共重合性単量体がアクリル酸塩の場合であっても重合系の pH が上がりその結果副反応が起こり易くなり、好ましくない。アクリル酸と共に使用し得る共重合性単量体としては、水溶性単量体が好ましく、具体的にはアクリル酸塩、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸およびそれらの塩等の不飽和カルボン酸系単量体；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸およびそれらの塩等のスルホン酸系単量体；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ポリアルキレンオキシサイド、(メタ)アクリル酸グリセリド、(メタ)アクリルアミド、アリルアルコール、メタリルアルコール、N-アルキル(C=1～3)アクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノメチルおよびその4級塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドおよ

びその4級塩、ジアリルジメチルアンモニウムおよびその4級塩等が挙げられる。上記水溶性単量体以外に、(メタ)アクリル酸アルキル、不飽和カルボン酸エステル類およびスチレン等の疎水性単量体も所望により適量使用することもできる。重合後に得られるアルカリ中和前の重合体の構成は、アクリル酸単量体単位またはその塩を主成分とすることが好ましく、具体的には全単量体単位の合計量を基準にするアクリル酸単量体単位またはその塩の割合が80質量%以上であることが好ましい。

【0006】本発明においては、水性媒体中でラジカル重合開始剤の存在下に上記単量体を重合させる。重合開始剤としては、公知のラジカル発生化合物が使用でき、例えば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、過コハク酸、クメンヒドロパーオキシド、ジ- γ -ブチルパーオキシド等の有機過酸化化合物および過酸化水素等が挙げられる。さらには、有機または無機の過酸化化合物とともに還元剤を併用するレドックス系の重合開始剤も好ましく使用できる。重合開始剤の好ましい使用量は、単量体100質量部あたり0.1~5質量部である。反応温度は、50~150℃の範囲から適宜選択すればよく、重合時間としては1~10時間程度でよい。重合媒体としては通常水が使用され、重合反応液における好ましい水の割合は60~30質量%程度である。水の使用割合が少ないほど、製造コスト的に有利な高濃度の重合体水溶液が得られる。

【0007】本発明において数平均分子量が2000~10000程度の重合体を得ようとする場合、重合時に連鎖移動剤を使用する。連鎖移動剤としては、ラジカル重合において一般的に使用されている連鎖移動剤が使用でき、具体例としては、イソプロピルアルコール等のアルコール、亜硫酸または亜硫酸水素塩等の無機イオウ化合物、メルカプトプロピオン酸、メルカプトエタノール、チオ安息香酸等のチオール化合物等が挙げられる。好ましい連鎖移動剤は、重合終了後に除去するのが容易である点および臭気が少ない点で、イソプロピルアルコールおよび亜硫酸水素塩であり、さらに好ましくは、亜硫酸水素塩である。連鎖移動剤の好ましい使用量は、目的とする重合体の所望平均分子量、連鎖移動剤自体の連鎖移動能、単量体の種類、重合開始剤の使用量および重合温度によって異なる。概略では、平均分子量が10000以下の水溶性重合体を得るためには、モノマー100gあたり連鎖移動剤0.01~3molが好ましい。

【0008】本発明においては、上記単量体、水性媒体、重合開始剤および連鎖移動剤を使用して、目的とする水溶性重合体を製造する。反応器に水性媒体を仕込んでおき攪拌下に、単量体、重合開始剤および連鎖移動剤を徐々に、例えば1~10時間程度かけて滴下し重合による発熱が停止するまで重合を継続する。かかる重合の

末期に過酸化物を重合系に追加して重合率を向上させ、残モノマーを低減させることが好ましい。過酸化物の好ましい添加量は、単量体の合計量を基準にして0.5~5質量%である。上記操作によって得られる重合体水溶液のpHが5以下の場合が本発明を適用する対象となる。重合させる単量体としてアクリル酸を70質量%以上含む単量体または単量体混合物を使用する場合には、上記重合操作により通常pHが5以下の重合体水溶液が得られる。

【0009】本発明においては、pHが5以下の重合体水溶液をアルカリで中和する際に、少なくとも重合体水溶液のpHが5~6の範囲にある間重合体水溶液中に還元性化合物を、重合体を基準にして0.3質量%以上存在させておく。還元性化合物の好ましい量は、1~20質量%である。重合直後の重合体水溶液中に還元性化合物が、重合体を基準にして0.3質量%以上含まれておれば、さらに還元性化合物を添加する必要はないが、0.3質量%未満の場合には、後から還元性化合物を添加する。還元性化合物の添加時期は特に限定されないが、重合体水溶液のpHが5に達した時期に添加するのが好ましい。還元性化合物の添加の仕方としては、水溶液として添加するのが好ましく、例えば30分位の時間をかけて滴下してもよいしまた一時に添加してもよい。中和後の重合体水溶液の好ましいpHは7付近であるが、所望により7以上に調整してもよい。

【0010】還元性化合物としては、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウム等の亜硫酸水素塩、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩、硫化水素、二酸化イオウ、硫化ナトリウムおよび硫化アンモニウム等が好ましい。より好ましくは、亜硫酸水素塩および亜硫酸塩であり、特に好ましくは亜硫酸水素塩である。上記の事項から明らかなとおり、還元性化合物として使用する化合物の一部はラジカル重合における連鎖移動剤として使用される化合物と同一である。従って、重合において比較的多量に連鎖移動剤を使用した場合には、得られる重合体水溶液中には、重合体を基準にして0.3質量%以上の還元性化合物が含まれていることもある。しかしながら、そうでないこともあり、特に残モノマーの低減のために過酸化物を重合末期に追加する場合には、得られる重合体水溶液における還元性化合物の存在量はほぼ零であり還元性化合物の追加が必要になる。重合末期に過酸化物を添加した場合、還元性化合物の好ましい添加量は、該過酸化物の添加量の0.5~5倍当量であり、さらに好ましくは過酸化物の添加量の1.2~3倍当量である。

【0011】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、以下の例において、「%」は「質量%」である。

【0012】

【実施例1】還流冷却器、温度計、滴下口および攪拌機を備えた容量2リットルのガラスフラスコに水220g及び連鎖移動剤として亜硫酸水素ナトリウム3.5gを仕込み、75℃に加温した。上記フラスコの内容液を攪拌しながら、アクリル酸500gを水315gに溶解したアクリル酸水溶液をポンプにより3.5時間かけて、フラスコに供給した。アクリル酸水溶液の滴下と併せて、過硫酸ナトリウム2.5gを10%水溶液にしてまた亜硫酸水素ナトリウム29.3gを30%水溶液にして、それぞれ3.5時間かけてアクリル酸水溶液とは別な滴下口から反応器に添加した。上記添加が終了後、反応温度を80℃まで昇温し、過硫酸ナトリウム2.4g（アクリル酸の仕込み合計量を基準にして0.5質量%）を水溶液にして反応液に30分かけて滴下した（この時反応液のpHは約2であった）。その後、48%水酸化ナトリウムを用いて反応液の中和を開始した。反応液のpHが5に達したとき、亜硫酸水素ナトリウム0.6g（重合体を基準にして0.6質量%）を水溶液にして30分かけて滴下し *

*た。その後さらに中和を進めて、pHが7の重合体水溶液を得た。得られた重合体水溶液のAPHAによる着色度および該水溶液を70℃で10間放置した後のAPHAを測定した結果は、いずれの場合もAPHAは20であった。

【0013】

【比較例1】亜硫酸水素ナトリウム0.6gを中和の途中で重合体水溶液に添加しないこと以外はすべて実施例1と同様な操作を行い、pHが7の重合体水溶液を得た。この重合体水溶液のAPHAは100であり、また該水溶液を70℃で10間放置した後のAPHAは150であった。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、分散剤や洗剤ビルダーとして好適な比較的低分子量でシャープな分子量分布を有する重合体を容易に得ることができ、しかも得られる重合体水溶液に色が着かずしかも該重合体水溶液の貯蔵中にも着色が起らない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AB07Q AD03Q AG04Q AJ01Q
AJ02P AJ02Q AJ08Q AJ09Q
AK08Q AK12Q AL08Q AL09Q
AM15Q AM21Q AP01Q AQ08Q
BA03Q BA08Q BA29Q BA55Q
CA01 CA04 EA01 FA19 FA30
GC00 JA15